

B

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—133261

⑤ Int. Cl.³
C 09 B 62/513

識別記号

庁内整理番号
6859—4H

④ 公開 昭和59年(1984)7月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 二官能型反応性化合物

① 特 願 昭58—7614

② 出 願 昭58(1983)1月19日

⑦ 発 明 者 尾村隆

大阪市此花区春日出中3丁目1
番98号住友化学工業株式会社内

⑫ 発 明 者 大武克誠

大阪市此花区春日出中3丁目1
番98号住友化学工業株式会社内

⑪ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

④ 代 理 人 弁理士 諸石光潔 外1名

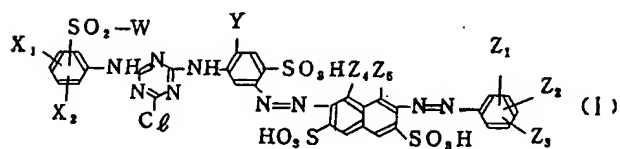
明 細 書

1. 発明の名称

二官能型反応性化合物

2. 特許請求の範囲

下記一般式



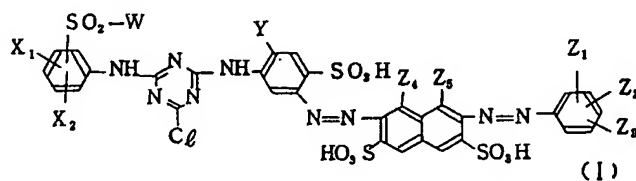
(式中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子、カルボン酸基またはスルホン酸基、 Y はスルホン酸基、水素原子またはメチル基、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 はそれぞれ水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、スルホン酸基またはカルボン酸基、 Z_4 、 Z_5 は一方が水酸基、他方がアミノ基、 W はビニル基または式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X はスルファート基以外のアニオンとして脱離し得る置換基)を表わす。)

で示される二官能型反応性化合物またはその塩。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、繊維材料の染色および捺染に有用な繊維反応性化合物に関する。

更に詳しくは本発明は、遊離酸の形で下記一般式(I)



(式中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子、カルボン酸基またはスルホン酸基、 Y はスルホン酸基、水素原子またはメチル基、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 はそれぞれ水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、スルホン酸基またはカルボン酸基、 Z_4 、 Z_5 は一方が水酸基、他方がアミノ基、 W はビニル基または式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X はスルファート基以外のアニオンとして脱離し得る置換基)。

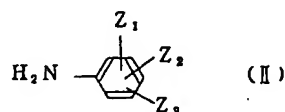
を表わす。)

で示される二官能型反応性化合物またはその塩に関する。

本発明化合物は遊離酸の形で、またはその塩の形で存在し、特にアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、特にナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩が好ましい。場合によっては、アミン塩、特に有機アミン塩で存在することもできる。

本発明の染料は、たとえば次のようにして製造することができる。

一般式(Ⅱ)



(式中、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は前記の意味を有する。)

で示されるアニリン化合物及び遊離酸の形で一般式(Ⅲ)

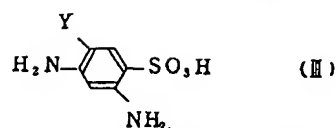
有する。

で示される化合物の各々を、公知の方法でジアゾ化し、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8、6-ジスルホン酸又はその塩とカップリングさせることにより製造できる。

反応混合物からの化合物の分離は、一般に公知な方法により電解質例えば塩化ナトリウム又は塩化カリウムによる反応媒体からの塩析又は反応溶液の蒸発例えば噴霧乾燥により行われる。

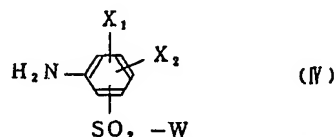
塩析物又は反応溶媒の乾燥に際しては、場合によっては、安定剤例えば第一又は第二磷酸ナトリウム又はカリウム等の助剤、あるいはダストレス化剤、溶解、染色性改良剤等の助剤を添加することもできる。

本発明において、使用できるアニリン化合物(Ⅱ)としては、たとえばアニリン、アニリン-2、8、又は4-スルホン酸、アントラニル酸、パラトルイジンスルホン酸、8-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸、2-クロロ-パラトルイジン-5-スルホン酸、パラアニ



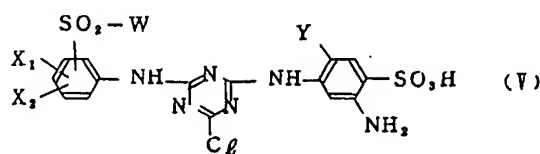
(式中、 Y は前記の意味を有する)

で示されるフェニレンジアミンスルホン酸化合物と一般式(Ⅳ)



(式中、 X_1 、 X_2 及び W は前記の意味を有する)

で示されるアニリン化合物に塩化シアヌルを縮合させて得られる遊離酸の形で一般式(Ⅴ)



(式中、 X_1 、 X_2 、 W 及び Y は前記の意味を

シジニオルトスルホン酸、2又は8又は4-クロルアニリンがあげられる。

ジアミン成分(Ⅲ)としてはメタフェニレンジアミン-4、6-ジスルホン酸、メタフェニレンジアミンスルホン酸あるいはメタトルイレンジアミンスルホン酸があげられる。

一般式(Ⅳ)で表わされる芳香族アミンとしては次の化合物が例示できる。

1-アミノベンゼン-2、8または4-β-チオスルフェートエチルスルホン、1-アミノ-2、8または4-ビニルスルホン、1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5-ビニルスルホン、1-アミノ-2-メトキシベンゼン-4-ビニルスルホン、1-アミノ-2-メチルベンゼン-5-ビニルスルホン、1-アミノ-2-メチルベンゼン-4-ビニルスルホン、1-アミノ-4-メトキシベンゼン-5-ビニルスルホン、1-アミノ-4-メチルベンゼン-5-ビニルスルホン、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-ビニルスルホン、1

-アミノ-2, 5-ジメトキシベンゼン-4-
 ビニルスルホン、1-アミノ-2, 4-ジメト
 キシベンゼン-5-ビニルスルホン、1-アミ
 ノ-2-メチル-5-メトキシベンゼン-4-
 ビニルスルホン、1-アミノ-2-クロロベン
 ゼン-5-ビニルスルホン、1-アミノ-4-
 クロロ-2-メチルベンゼン-5-ビニルスル
 ホン、1-アミノ-5-クロロ-2-メトキシ
 ベンゼン-4-ビニルスルホン、1-アミノ-
 2-メトキシベンゼン-5-β-チオスルファ
 ートエチルスルホン、1-アミノ-2-メトキ
 シベンゼン-4-β-チオスルファートエチル
 スルホン、1-アミノ-2-メチルベンゼン-
 5-β-チオスルファートエチルスルホン、1
 -アミノ-2-メチルベンゼン-4-β-チオ
 スルファートエチルスルホン、1-アミノ-4
 メトキシ-5-β-チオスルファートエチルス
 ルホン、1-アミノ-4-メチルベンゼン-5
 -β-チオスルファートエチルスルホン、1-
 アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-

する。

本発明の染色は、吸尽法の場合、炭酸ソーダ、
 第三リン酸ソーダ、苛性ソーダ等の酸結合剤の
 存在下に芒硝または食塩を加えた染浴で比較的
 低い温度で行なわれる。また、捺染の場合には、
 たとえばアルギン酸ナトリウム、澱粉エーテル
 のような糊料または乳化糊料および炭酸ソーダ、
 重炭酸ソーダ、苛性ソーダ、第三リン酸ソーダ、
 トリクロル酢酸性ナトリウムまたは相当するカ
 リウムもしくはアルカリ土類化合物のようなア
 ルカリ性またはアルカリを放出する薬剤とともに、
 所望によっては、たとえば尿素のような通
 常の捺染助剤または分散剤の添加のもとに繊維
 上にはどこし、乾燥しそして特に水蒸気の存在
 下で熱処理に付すことにより染色できる。

このようにして得られた本発明の染料は、従
 来のβ-スルファートエチルスルホン基を有す
 るアゾ系の濃青色反応染料に比して、特に耐光
 堅牢度、汗日光堅牢度にすぐれている。

さらに、 $Z_4 = OH$, $Z_5 = NH_2$ の時、及び $Z_4 =$

4-β-チオスルファートエチルスルホン、1
 -アミノ-2, 5-ジメトキシベンゼン-4-
 β-チオスルファートエチルスルホン、1-ア
 ミノ-2, 4-ジメトキシベンゼン-5-β-
 チオスルファートエチルスルホン、1-アミ
 ノ-2-メチル-5-メトキシベンゼン-4-β
 -チオスルファートエチルスルホン、1-アミ
 ノ-2-クロロベンゼン-5-β-チオスル
 ファートエチルスルホン、1-アミノ-4-クロ
 ロ-2-メチルベンゼン-8-β-チオスル
 ファートエチルスルホン、1-アミノ-5-クロ
 ロ-2-メトキシベンゼン-4-β-チオスル
 ファートエチルスルホン並びにこれらに対応す
 るβ-ホスファートエチルスルホン、β-アセ
 トキシエチルスルホン及びβ-クロロエチルス
 ルホン。

本発明による新規な化合物は繊維反応性を有
 し、セルロース繊維からなる材料、天然又は合
 成ポリアミド繊維、ポリウレタン繊維及び皮革
 の染色及び捺染に対して非常に良好な性質を有

NH_2 , $Z_5 = OH$ かつ Z_1 , Z_2 または Z_3 のいずれ
 か一つがアゾ基に対しオルソ位に位置するスル
 ホン酸基の場合は、塩素堅牢度においてもすぐ
 れている。

また本発明染料は、高い吸尽率を示すので、
 濃度の高い染色物を得ることができるのみなら
 ず、染浴中に残存する染料分もわずかであるこ
 とから廃水処理の面でも有利である利点を有す
 る。

次に本発明方法を実施例によって説明する。
 文中、部は重量部を表わす。

実施例 1

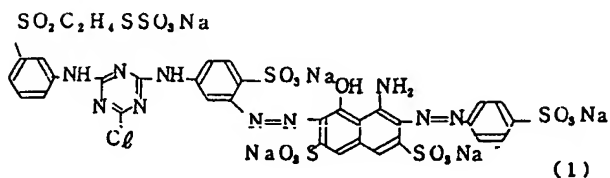
氷水 25 部にアニリン-4-スルホン酸
 4.88 部と濃塩酸 8.7 部を加え、0~5℃に
 て 3.5%の亜硝酸ソーダ溶液 5.1 部を注入し
 てジアゾ化を行う。余剰の亜硝酸を消去した
 後 1-アミノ-8-ヒドロキシナ、タレン-
 8, 6-ジスルホン酸モノナトリウム塩 7.81
 部の中性溶液を 0~10℃で約 1 時間を要し
 て注入し PH 0.5~1.5 でカップリングを行

う。この混合物を数時間攪拌した後、苛性ソーダ溶液で中和しPH7とし、30～35℃にて塩化ナトリウムを入れて塩析しモノアゾ染料を得る。

一方、塩化シアヌル4.61部とm-フェニレンジアミンスルホン酸4.70部を界面活性剤水溶液50部中でPH6～7に1～2時間、0～5℃に保つことにより第一縮合を行い、次に1-アミノベンゼン-3-β-チオフルファートエチルスルホン7.1部を加え、9%の重炭酸ソーダ溶液でPH5～5.5に保ちながら25～30℃で一晩攪拌することにより第二縮合を行なう。

ついで氷50部、濃塩酸7.1部を加えてから、35%の亜硝酸ソーダ溶液5.3部を加えてジアゾ化を行う。余剰の亜硝酸を消去したジアゾ化液を、重炭酸ソーダアルカリ性としたモノアゾ染料の懸濁液に5～10℃で注入し、1～2時間攪拌してカップリングを行なう。希硫酸でPHを5.5～6.0とし温度を50～

55℃とした後、この液に塩化ナトリウムを加えて塩析し濾過、洗滌した後60℃で乾燥する。36部の染料(1)を得た。

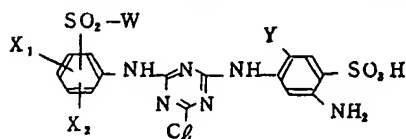


($\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$, 但し水溶液中、以下同条件で測定)

実施例2～19

下記のジアゾ成分B及びCとアゾ成分Aからなる新規化合物を、実施例1と同様の方法で合成した。

下記の化合物は、アゾ成分：A欄、モノアゾ化合物のジアゾ成分〔前記一般式(II)の化合物〕：B欄、ジスアゾ化合物のジアゾ成分



を構成するアニリン化合物〔前記一般式の化合物〕C欄、並びにジスアゾ化合物溶液の λ_{max} (D欄)により特徴づけられる。

No	A (アゾ成分)	B 一般式(II)	C 一般式(IV)	D $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
(2)	1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸	アニリン-2-スルホン酸	1-アミノベンゼン-3-β-ビニルスルホン	608
(3)	"	アニリン-3-スルホン酸	"	596
(4)	"	アニリン-4-スルホン酸	1-アミノベンゼン-4-β-ホスファートエチルスルホン	600
(5)	"	"	1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5-β-チオスルファートエチルスルホン	600
(6)	"	"	1-アミノ-4-メトキシベンゼン-3-β-チオスルファートエチルスルホン	600

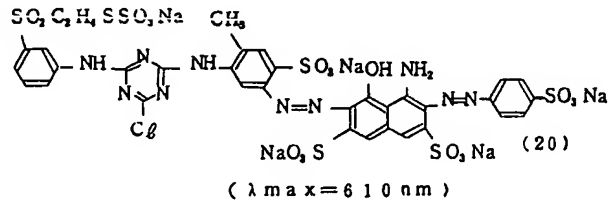
No	A (アゾ成分)	B 一般式(II)	C 一般式(IV)	D $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
(7)	1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸	アントラニル酸	1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-ホスファートエチルスルホン	610
(8)	"	8-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸	1-アミノベンゼン-3-β-エチルスルホン	607
(9)	"	2-クロロ-4-パラトルイジン-5-スルホン酸	1-アミノベンゼン-3-β-ビニルスルホン	612
(10)	"	パラトルイジン-5-スルホン酸	"	605
(11)	"	8-クロロアニリン	"	600
(12)	"	4-クロロアニリン	"	596
(13)	"	"	1-アミノ-2-スルホベンゼン-4-β-ホスファートエチルスルホン	596

No.	A	B	C	D
	(アゾ成分)	一般式(Ⅱ)	一般式(Ⅳ)	λ_{max} (nm)
(14)	1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸	3-クロロアニリン	1-アミノ-2-スルホベンゼン-5-β-アセトキシエチルスルホン	600
(15)	"	4-クロロアニリン	1-アミノ-2-カルボキシベンゼン-4-β-ビニルスルホン	596
(16)	"	アニリン-4-スルホン酸	1-アミノ-2-クロロベンゼン-4-β-チオスルファートエチルスルホン	600
(17)	"	アニリン	1-アミノベンゼン-8-β-ホスファートエチルスルホン	598
(18)	"	4-クロロアニリン	1-アミノベンゼン-4-β-チオスルファートエチルスルホン	596
(19)	"	"	1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5-β-チオスルファートエチルスルホン	596

(15)

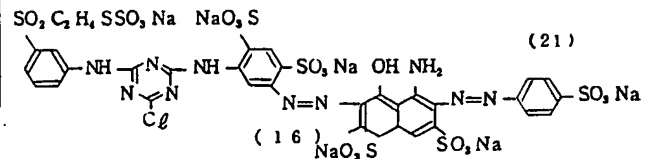
実施例 20

実施例 1 において染料 (1) のメタフェニレンジアミンスルホン酸の代わりにメタトルイレンジアミンスルホン酸を使用して他は同様の方法で式 (20) で示される化合物を合成した。



実施例 21

実施例 1 において染料 (1) のメタフェニレンジアミンスルホン酸の代りにメタフェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸を使用して他は同様の方法で式 (21) で示される化合物を合成した。



実施例 22

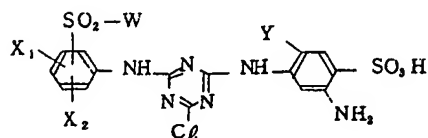
実施例 1 ~ 21 で示される各々の二官能型反応化合物 0.3 部を 200 部の水に溶解し芒硝 10 部を加え、木綿 10 部を加えて 50℃ に昇温する。ついで 20 分経過後、炭酸ソーダ 4 部を加える。

その温度で 1 時間染色する。染色終了後、水洗、ソーピングを行って塩素、耐光、汗日光堅牢度のすぐれたネービー色の染色物を得た。

実施例 23 ~ 31

下記のジアゾ成分 B 及び C とアゾ成分 A からなる新規化合物を、実施例 1 と同様の方法で合成した。

下記の化合物は、アゾ成分：A 欄、モノアゾ化合物のジアゾ成分



を構成するアニリン化合物〔前記一般式(Ⅳ)の化合物〕：B 欄、ジスアゾ化合物のジアゾ成分〔前記一般式(Ⅱ)の化合物〕：C 欄、並びにジスアゾ化合物のセルロース繊維上での色調：D 欄により特徴づけられる。

No.	A	B	C	D
	(アゾ成分)	一般式(Ⅳ)	一般式(Ⅱ)	セルロース繊維上の色調
(23)	1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸	1-アミノベンゼン-8-β-ビニルスルホン	アニリン-2-スルホン酸	ネービー色
(24)	"	1-アミノベンゼン-4-β-ビニルスルホン	"	"
(25)	"	1-アミノベンゼン-4-β-ホスファートエチルスルホン	"	"
(26)	"	1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5-β-チオスルファートエチルスルホン	"	"

の方法で、塩素、耐光、汗日光堅牢度の優れたネービー色の染色物を得た。

No.	A (アゾ成分)	B 一般式(IV)	C 一般式(I)	D セルロース繊維上の色調
(27)	1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸	1-アミノ-4-メトキシベンゼン-3-β-チオスルファートエチルスルホン	アニリン-2-スルホン酸	ネービー色
(28)	"	1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-ホスファートエチルスルホン	"	"
(29)	"	1-アミノベンゼン-3-β-エチルスルホン	3-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸	"
(30)	"	1-アミノベンゼン-3-β-ビニルスルホン	2-クロロ-パラトルイジン-5-スルホン酸	"
(31)	"	"	パラトルイジンスルホン酸	"

実施例 32

実施例 28 ~ 31 で示される各々の二官能型反応性化合物を用いて、実施例 22 と同様